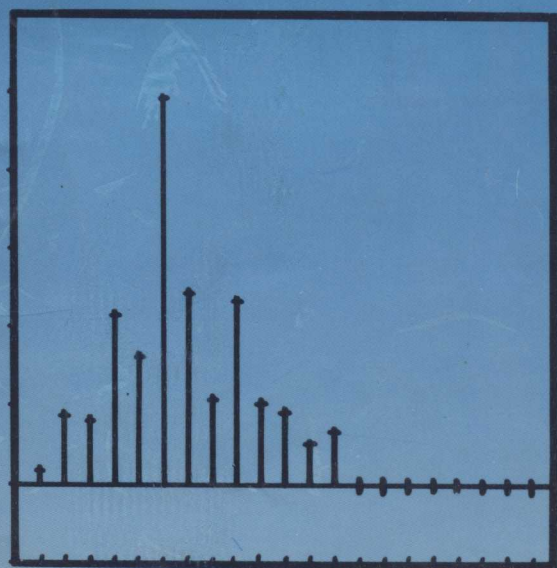


有机质成烃动力学理论 及其应用

卢双舫 著



石油工业出版社

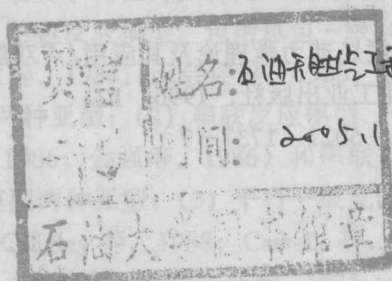
0202260

分类号
种次号

P618.130.1
049

有机质成烃动力学理论及其应用

卢双舫 著



石油工业出版社



石油大学 0250378

内 容 提 要

本书在简述必要的化学动力学理论知识之后,比较系统地总结和评述了国内外在有机质成烃动力学领域的研究和应用成果。在此基础上,详细介绍了作者在化学动力学模型的选择、标定及对煤岩显微组分成烃、煤系有机质成油、成气和油及油中各族组成成气动力学方面的研究工作以及它们在海拉尔、吐哈、汤原等地有机质原始生烃潜力和原始丰度的恢复、古热史恢复、生排烃史定量、动态评价和成烃模式评价方面的应用成果。

本书可供从事石油地球化学、盆地模拟方面的教学、科研人员及相关专业的研究生和高年级学生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机质成烃动力学理论及其应用/卢双舫著.
北京:石油工业出版社,1996.12
ISBN 7-5021-1737-7

I. 有…
II. 卢…
III. 石油生成—烃类演化—反应动力学
IV. P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 07964 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)
北京市宇辰贸易公司照排部排版
石油工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开 9 印张 230 千字 印 1—1200
1996 年 12 月北京第 1 版 1996 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN7-5021-1737-7/TE·1478

定价: 18.00 元

前言

沉积有机质成烃(油、气)的过程可视为热力作用下的化学反应过程,因此,有关反应进行的程度和产物组成及其与时间和时间的关系应该象许多化工反应过程一样,可由化学动力学方程来定量、动态描述。正因为如此,国内外已有相当多的学者花很大精力探讨过有机质的成烃动力学及其应用问题。

化学动力学理论被引入描述沉积有机质的成烃过程最早用于研究油页岩和煤的干馏过程(Maier, 1924; Allred, 1966)。之后才逐步被广泛用于研究烃源岩中干酪根的成烃过程(Tissot 等, 1975, 1978)。

研究一个化学反应的动力学特征时,首先面临的是模型选择的问题。目前业已提出的反应动力学模型有:(1)总包反应模型,包括总包一级(Allred, 1966; 王道钰等, 1984; 黄第藩等, 1984; 王剑秋等, 1984; 王会详等, 1986)和总包非一级(黄等藩等, 1984; Delvaux 等, 1990)反应两种亚型;(2)串联反应模型,包括串联一级(Friedman, 1963; Shin, 1980; 吴肇亮等, 1986; 金强等, 1986)和串联非一级(Klomp 和 Wright, 1990; 赵锡嘏等, 1991)反应模型两种亚型;(3)平行一级反应模型,其中又可分为无限个平行一级反应(Pitt, 1962; Quigley 等, 1988; Castelli 等, 1990)和有限个平行一级反应,但每一反应分别对应一指前因子(Tissot 等, 1975, 1978; 李执等, 1982; Ungerer, 1990; 卢双舫等, 1996)和所有反应具有一相同的指前因子(Schaefer 等, 1990; Sweeney 等, 1990; 廖静娟等, 1994; 卢双舫等, 1995)三种亚型,这类模型一般以平行反应为主线,但有的也带有后续的连串反应过程(Ungerer, 1990; Tissot 等, 1978; Quigley 等, 1988);(4)以连串一级反应为主线,以平行反应为辅的模型(Behar 等, 1992)。

在国外,上述模型已有相当部分被用来描述沉积有机质的成烃过程,并已被结合进盆地模拟技术中,在一些地区烃源岩的生烃量评价和烃类组成预测的应用中取得了良好的效果(Tissot 等, 1975, 1978; Ungerer 等, 1987, 1990; Monin 等, 1990; Sweeney 等, 1990, 1995; Düppenbecker 等, 1990)。

国内在这方面的研究虽然起步较晚,但由于一批化学家和地球化学家的共同努力和出色工作(李执等, 1982; 黄第藩等, 1984),特别是石油大学一批富有远见的科学家的系统、踏实工作,目前已基本掌握了国外业已报导的各种有机质成烃的化学动力学模型,并在某些方面有所创新和突破(王剑秋等, 1984; 王道钰等, 1984, 1985; 李术元等, 1986, 1987; 吴肇亮等, 1986, 1990; 金强等, 1986; 钱家麟等, 1989; 杨国华等, 1990a, b)。但是,与国外学者的工作相比,虽然有关成果已在烃源岩的定量评价中作过一些初步应用(金强等, 1986; 吴肇亮等, 1986; 钱家麟等^①, 1990),国内这方面的工

① 钱家麟等, 1990, 油气资源评价新方法研究, 石油大学。

作大多数还停留在对成烃动力学模型和参数的探讨及其对认识成烃特征和成烃机理意义的探讨上,而将它们成功应用于烃源岩定量、动态评价上的报导还不多见。引进国外 Tissot 等 (1978) 的模型和参数所作应用的效果也不尽如人意。应该说,这一方法研究和应用的现状与它应该具有的应用潜力相比是很不适应的。

由于烃源岩的定量、动态评价关系到一个探区投资力度和勘探方向的决策,是石油地化服务于勘探实践的重要落脚点所在。并且从理论上讲,由化学动力学方程出发来描述有机质的成烃过程,进而动态、定量评价烃源岩较其它方法有着更为可信的基础。出于这种考虑,近几年来,我们在大量文献调研的基础上,在这方面着力作了一些探索。因此,本书在简介必要的化学动力学理论知识(第一章)之后,比较系统的总结和评述了国内外在这一方面研究和应用的成果(第二、三、四章)。第五~第八章则比较详细地介绍了我们在有机质成烃的化学动力学模型的选择、标定方面所作的工作及对煤岩显微组成成烃动力学、煤系有机质成油、成气和油成气以及油中各族组成成气动力学的研究工作及它们在海拉尔、吐哈、汤原等地区的有机质原始生烃潜力和原始丰度的恢复、古热史恢复、生排烃史定量、动态评价、成烃模式评价方面的应用成果。最后,指出了化学动力学研究及应用领域一些具有挑战性的问题,如:压力条件和催化条件对有机质成烃动力学行为的影响,动力学理论在未一低熟油成烃机理研究中的应用前景等。

作者从事有机质成烃动力学的研究工作始于作博士论文期间参加导师黄第藩教授主持的国家自然科学基金项目“煤成油的形成条件和成因机理”,其间得到了黄老师的多方指导和教诲,受益匪浅。之后,在国家“八·五”攻关项目及与部分油田协作项目和石油天然气总公司中青年创新基金项目的研究中,对建模、标定,尤其是应用问题作了进一步的探索,先后得到了有关课题的负责人王子文教授、陈章明教授、郝石生教授和庞雄奇教授的指导、支持、鼓励和帮助。在思路成形、改进、实验、成图等方面得到了大庆石油学院地化室的赵锡嘏、王振平、刘晓艳、曲佳燕、陈昕等老师和同事的热情帮助。作者历年指导的部分学生孙彦峰、薛尚义、郭冬梅、王艳红、李贵婷、杨胜君等也参加了部分工作。本室付晓泰老师则在实验方案设定、实验装置的设计、实验的组织、实施和产物的分析、计量方面起了关键性的作用,没有他的协助,就难得有作者在这方面研究的顺利深入。杨文宽教授审阅了部分书稿并提出了宝贵的修改意见。谨在此对上述及还有许多未能在此一一提及的、给予作者多方面指导、帮助、支持的老师和同事一并致以衷心的感谢!

如果说在动笔写本书之初,作者还有些踌躇满志,底气十足的话,那么,在本书脱稿之时,心里则多少有些忐忑不安。爬格子的辛苦,除了交稿这份收获之外,另一个重要收获就是深化了对这样一句名言的体会:一个人所掌握的知识,永远只是一个圆内的东西,而圆外他未知的东西则随着这个圆形的增大而增加。正如结语中所指出的那样,作者比过去更清晰的认识到了这一领域中有待探索的、富有挑战性问题。限于时间和水平,谬误之处,敬请专家、读者指正。如果本书的出版,能够对我国有机质成烃动力学理论、尤其是它在石油地化有关领域的应用研究有所推动的话,作者将感到莫大的欣慰。

作者

1995 年 12 月

目 录

第一章 化学动力学理论基础.....	(1)
第一节 化学反应的速度方程式.....	(1)
第二节 具有简单级数的反应的动力学.....	(3)
第三节 几种典型的复杂反应的动力学.....	(6)
第四节 温度对反应速度的影响.....	(9)
第二章 总包反应的动力学模型及其应用	(15)
第一节 基本原理	(15)
第二节 总包反应动力学参数的实质	(16)
第三节 总包反应表观动力学参数的应用	(18)
第三章 串联反应的动力学模型及其应用	(30)
第一节 串联反应模型的基本原理及其标定	(30)
第二节 串联反应模型的应用	(33)
第四章 平行一级反应的动力学模型及其应用	(37)
第一节 无限个平行一级反应模型及其应用	(37)
第二节 有限个平行一级反应模型及其应用	(43)
第三节 连串平行一级反应模型及其应用	(50)
第五章 煤岩显微组分的成烃动力学研究	(54)
第一节 样品和实验	(54)
第二节 化学动力学模型	(55)
第三节 结果与讨论	(56)
第六章 煤系有机质成油、成气和油成气的动力学模型及其标定	(62)
第一节 煤系有机质成油、成气的动力学模型及其标定	(63)
第二节 油成气的动力学模型及其标定	(81)
第三节 油中族组成成气的动力学模型及其标定	(84)
第七章 有机质成烃的动力学模型在烃源岩定量、动态评价中的应用	(91)
第一节 动力学模型在有机质原始生烃潜力和原始丰度恢复中的应用	(91)
第二节 在海拉尔盆地呼和湖凹陷烃源岩评价中的应用	(94)
第三节 在吐哈盆地台北凹陷烃源岩评价中的应用.....	(109)
第四节 在伊—舒地堑汤原断陷生烃评价中的初步应用.....	(120)
第八章 镜质体成烃的动力学模型在热史恢复中的应用.....	(122)
第一节 热史研究的意义和现状.....	(122)
第二节 动力学方法应用于热史恢复的原理.....	(122)
第三节 镜质体成烃的动力学模型在呼和湖凹陷海参7井古热史恢复中的应用	(128)
结语.....	(130)
参考文献.....	(131)

第一章 化学动力学理论基础

第一节 化学反应的速度方程式

一、基元反应、简单反应和复杂反应

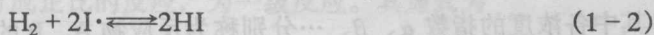
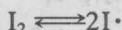
通常所写的化学反应方程式，绝大多数并不真正代表反应的历程，而只反映反应物和最终产物的计量关系，一般称为热力学反应式。实际上，一个化学反应可能是一步完成的，也可能是经历了一系列的步骤完成的，反应方程式的动力学含义应该是能代表反应的真实历程，即反应机理。所以一个化学反应的动力学反应式可能只是一个反应式，也可能包括几个反应式。

在动力学中，把能够代表反应机理的，由反应物微粒（分子、原子、离子或自由基等）一步直接实现的变化称为基元反应；把只包含一个基元反应的化学反应称为简单反应；把包含两个或两个以上基元反应的化学反应，称为复杂反应。

例如，氢气与碘合成碘化氢的反应



是由两个基元反应所组成的：

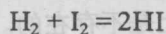


所以，合成碘化氢的反应是复杂反应。

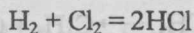
二、化学反应速度方程式

化学反应速度方程式或动力学方程式有两种形式：一种是表示反应速度与浓度之间的关系式，称为反应速度的微分方程式；另一种是表示浓度与时间的关系式，称为反应速度的积分方程式。

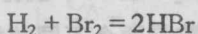
一般说来，不能根据化学反应式来预言其速度方程式，而应通过实验测定其具体形式。例如



$$\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} \quad (1-3)$$



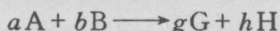
$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (1-4)$$



$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \cdot \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}} \quad (1-5)$$

以上三个反应虽然都是合成卤化氢的反应，但是由于它们有着完全不同的反应机理，因而速度方程式的形式也完全不同。

经验证明，基元反应的速度方程式服从质量作用定律，即一定温度下反应速度与反应物浓度的幂乘积成正比，各反应物浓度的幂指数为反应式中各物质的系数。若反应



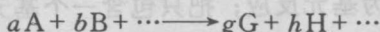
为基元反应，则反应速率

$$r = kC_A^a C_B^b \quad (1-6)$$

应当强调的是，基元反应的速度方程式服从质量作用定律，但速度方程式与质量作用定律相符的却不一定是基元反应，例如前面提到的合成 HI 反应的速度方程式具有质量作用定律的形式 (1-3 式)，但它却是一个复杂反应 (1-2 式)。

三、反应级数与反应分子数

对于反应



若由实验测定其速度方程式具有浓度的幂乘积形式：

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (1-7)$$

则对于这种特定的速度方程式而言，可以定义一个反应级数的概念，即把速度方程式中所有浓度指数的和称为反应级数，用 n 表示，即

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

其中各浓度的指数 α 、 β 、 $\dots$ 分别称为反应物 A、B 的级数。 α 、 β 和 n 都是由实验测定的常数，它们可以是零和正整数，也可以是分数或负数，这完全取决于反应的机理，只有基元反应，其 α 、 β 、 $\dots$ 分别等于 A、B、 $\dots$ 各物质在反应式中的计量系数值。

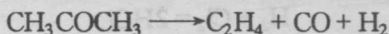
有些复杂反应的速度方程式不具有 (1-5) 式的浓度的幂乘积形式，因而也不存在反应级数的概念。

反应级数是零和简单正整数的反应为简单级数的反应。基元反应和一部分复杂反应具有简单的反应级数。

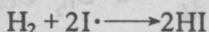
基元反应中，发生反应所需要反应物微粒数称为该反应的反应分子数。

根据反应分子数可将反应区分为单分子反应、双分子反应和三分子反应。三分子反应已极为少见，四分子以上的反应实际上是不存在的。因为从统计学的角度说，四分子同时碰撞的几率几乎为零。例如

单分子反应



三分子反应



应当指出，反应级数和反应分子数是两个不同的概念。分子数是理论上的概念，而反

应级数是经验数。一般情况下，两者的数值是不同的。例如，有零级反应或是 $1/2$ 级反应，但却没有零分子或 $1/2$ 分子反应。对于基元反应，反应的分子数与反应级数是相同的，如双分子反应就是二级反应。但当基元反应中某种反应物的量很大，其浓度在反应过程中可视为不变时，反应级数便降低一级，此时反应分子数与反应级数就不一致了。例如蔗糖水解反应本来是二级基元反应，但因水量很大，浓度可看作不变化，因而反应可视为一级反应。对于复杂反应，反应级数可以是零和简单正整数，也可以是分数或负数，甚至不存在反应级数，但复杂反应没有反应分子数的概念。

四、反应速度

具有幂乘积形式的速度方程式 (1-6) 中的比例常数 k 称为反应的速度常数。 k 的数值等于速度方程式中各物质的浓度均为一个单位时的反应速度。不同的反应有不同的 k 值，同一反应的 k 值与浓度无关而与反应温度、催化剂等有关。

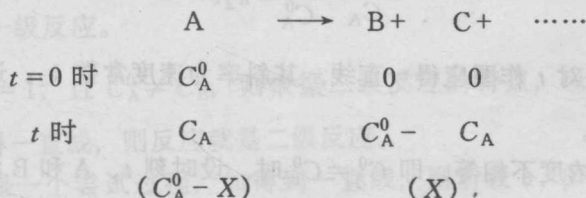
k 的量纲与反应级数有关 [浓度/时间/浓度ⁿ]。

若知道了复杂反应的反应机理，就可以根据各基元反应的速度方程以及各基元反应间的关系，写出总反应中各物质的反应速度。这时应遵循两条基本原则：(1) 某物质参与反应的净速度为它所参与的各反应的反应速度的代数和；(2) 消耗该物质时，在该速度项前加“-”号，此外还应注意速度常数之间的换算。

第二节 具有简单级数的反应的动力学

一、一级反应

反应速度与反应物浓度的一次方成正比的反应，为一级反应。其通式为



其速度方程的微分式为

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (1-8)$$

或

$$\frac{dX}{dt} = k_1 (C_A^0 - X) \quad (1-9)$$

对式 (1-8) 整理后作不定积分可得

$$\ln C_A = -k_1 t + s \quad (1-10)$$

s 为积分常数。当 $t=0$ 时 $C_A = C_A^0$ 。故有 $s = \ln C_A^0$ ，代入式 (1-10) 可得

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 t \quad (1-11)$$

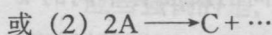
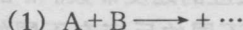
式 (1-10) 和 (1-11) 均为一级反应速度方程式的积分式。

由于式 (1-10) 为直线方程, 故以 $\ln C$ 对 t 作图应得一直线, 其斜率为 $-k_1$, 这是求速度常数的重要方法。

放射性元素的蜕变反应, 大部分的热分解反应 (如有机质成油、成气的反应)。某些分子的重排反应和部分有机物水解的反应都是一级反应。

二、二级反应

反应速度与反应物浓度的平方成正比, 或与两种反应物浓度的乘积成正比的反应为二级反应。二级反应的通式可以写作



其反应速度的微分式为

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A \cdot C_B \quad (1-12)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (1-13)$$

当 A、B 的初始浓度相等时, 则式 (1-12) 可化为式 (1-13)。对其整理作定积分, 得

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k_2 dt$$

即

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t \quad (1-14)$$

由上式知, 以 $\frac{1}{C_A}$ 对 t 作图应得一直线, 其斜率为速度常数 k_2 。这是用作图法求二级反应速度常数的方法。

当反应物的初始浓度不相等, 即 $C_A^0 \neq C_B^0$ 时, 设时刻 t , A 和 B 消耗的浓度为 x , 则式 (1-12) 为

$$-\frac{d(C_A^0 - x)}{dt} = k_2 (C_A^0 - x)(C_B^0 - x)$$

整理并作定积分

$$\int_0^x \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \left(\frac{dx}{C_B^0 - x} - \frac{dx}{C_A^0 - x} \right) = \int_0^t k_2 dt$$

得

$$\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \ln \frac{C_B^0 (C_A^0 - x)}{C_A^0 (C_B^0 - x)} = k_2 t \quad (1-15)$$

这即为初始浓度不相等的二级反应速度方程式的积分式。以 $\frac{C_B^0 (C_A^0 - x)}{C_A^0 (C_B^0 - x)}$ 对 t 作图应得直线, 由直线的斜率可求得 k_2 。

三、零级反应

反应速度与反应物浓度无关的反应为零级反应。零级反应的速度方程式为一常数，其速度方程式的微分式为

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 \quad \text{或} \quad \frac{dx}{dt} = k_0$$

作定积分

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -dC_A = \int_0^t k_0 dt$$

得

$$C_A^0 - C_A = k_0 t \quad \text{或} \quad x = k_0 t \quad (1-16)$$

四、反应级数的确定

对于速度方程为 $r = kC_A^\alpha C_B^\beta$ 形式的动力学反应，反应级数的确定方法有以下几种。

1. 积分法

对速度方程式

$$-\frac{dC}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1-19)$$

取积分可得

$$\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} = - \int_0^t k dt = -kt$$

通常我们先假定一定的 α 和 β ，求出这个积分项，然后对 t 作图，如果设 $\beta = 0$ ， $\alpha = 1$ ，即反应为一级。根据一级反应的特点，以 $\ln C_A$ 对 t 作图（参见式 1-10），若得一直线，则该反应就是一级反应。

如果设 $\beta = 1$ ， $\alpha = 1$ ，且 $C_A^0 \neq C_B^0$ ，则根据二级反应的特点，以 $\ln \frac{C_A - x}{C_B} \sim t$ 作图（参见式 1-15），若得一直线，则反应就是二级反应。

这种方法实际上是一个尝试过程，如得到一直线，则所设 α 、 β 就是正确的，否则，须重新假设 α 、 β 重新进行尝试。直到得到直线为止。理论上讲，这种方法不仅可用于求简单级数反应的级数，也可求分数级数反应的级数，但后者尝试计算的工作量要大得多。

2. 微分法

微分法是利用速度方程的微分式来确定反应级数的方法。

对速度方程 $r = kC^n$ 取对数得

$$\lg r = \lg k + n \lg C$$

可见，以 $\lg r$ 对 $\lg C$ 作图应得一直线，其斜率即为反应级数 n 。反应速度 r 也可由作图法求得：通过实验测定不同时刻的反应物浓度，作 $C \sim t$ 图，再在不同的浓度 C_1 ， C_2 …各点上求其切线的斜率，即为相应的瞬时速度 r_1 ， r_2 …。有时也可用两点法求得反应级数 n ，即在 $C \sim t$ 曲线上任取两点 C_1 和 C_2 ，求得两点处的斜率 r_1 和 r_2 ，则 $\lg r_1 = \lg k + n \lg C_1$ ， $\lg r_2 = \lg k + n \lg C_2$ ，两式相减得反应级数

$$n = \frac{\lg r_1 - \lg r_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (1-17)$$

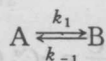
第三节 几种典型的复杂反应的动力学

两个或两个以上的基元反应可以构成多种复杂反应，下面讨论几种常见的典型复杂反应的动力学特征。

一、可逆反应（对峙反应）

严格说来，封闭体系中发生的反应都是可逆反应，只是正、逆反应速度可能有所不同。在动力学中，将那些平衡常数很大，以致逆反应可以忽略不计的反应作为单向反应处理，即认为反应进行到足够长的时间以后，反应物全面转变为产物，前面讨论的简单级数反应就属于这种情况。沉积有机质裂解成烃也可视为属这种情况。

动力学中所讨论的可逆反应，是指同时向两个方向进行，并且正、逆反应速度相差不大的反应。最简单的可逆反应是正、逆向反应都是一级反应的可逆反应，即 1—1 级可逆反应：



设最初 A 的浓度为 a ，B 的浓度为 0，反应进行至 t 时刻 B 的浓度为 x ，则 A 的浓度为 $a - x$ ，于是有

$$\frac{d(a-x)}{dt} = -k_1(a-x) + k_{-1}x$$

移项并作定积分

$$\int_0^x \frac{dx}{k_1 \cdot a - (k_1 + k_{-1})x} = \int_0^t dt$$

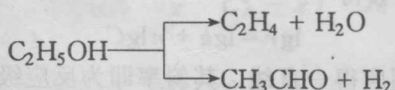
得

$$\ln \frac{a}{a - \left(\frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \right) x} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (1-18)$$

这即为 1—1 级可逆反应的动力学方程式。

二、平行反应

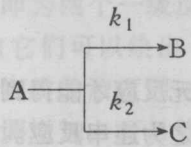
当反应物同时进行着两个或两个以上不同的反应时，称为平行反应。例如乙醇同时脱水 and 脱氢的反应即为平行反应



干酪根在地温作用下同时裂解产生油、气的过程也可被视为是平行反应。下面讨论同时进行两个一级反应的平行反应的动力学。

式 (1-22)、(1-23)、(1-24) 即为两个一级反应构成的

连串反应的动力学方程式。由它们可以绘出各物质的 C~t 图。图 1-2 连串反应的 C~t 图。图中显示了反应物 A 的浓度随时间 t 的衰减，以及中间产物 B 和最终产物 C 的浓度随时间的变化。B 的浓度先增后降，有一个极大值；C 的浓度则随时间持续增加。



设 A B C

$$t=0 \quad a \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad x \quad y \quad z$$

反应物 A 的总反应速度为

$$\frac{dx}{dt} = - (k_1 + k_2) x$$

移项并积分

$$\int_a^x \frac{dx}{x} = \int_0^t - (k_1 + k_2) dt$$

得

$$\ln \frac{x}{a} = - (k_1 + k_2) t \quad \text{或} \quad x = a e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (1-19)$$

产物 B 的生成速度为

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x$$

将式 (1-19) 代入上式并移项、积分

$$\int_0^y dy = \int_0^t k_1 a e^{-(k_1 + k_2)t} dt$$

得

$$y = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (1-20)$$

同理可得

$$z = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (1-21)$$

(1-19) — (1-21) 三式即为两个一级反应构成的平行反应的动力学方程式。由它们可以绘出各物质的 C~t 图，见图 1-1。

将 (1-20) 和 (1-21) 两式相除得

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$$

即反应物浓度之比等于生成它们的各反应的速度常数之比，速度常数大者产量高，但产物浓度之比保持恒定，这是平行反应的动力学特征。

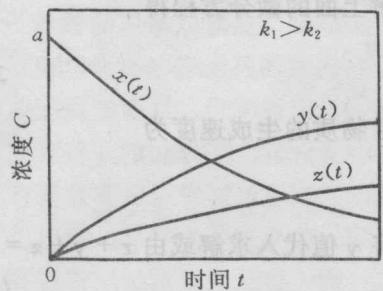
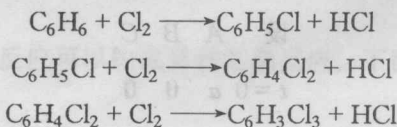


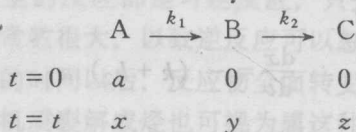
图 1-1 平行反应 C~t 图

三、连串反应

如果一个反应要经过几个连续的基元反应才能得到最后产物，并且前一个基元反应的产物是后一个基元反应的反应物，则称之为连串反应。例如苯的液相氯化反应：



下面讨论由两个一级反应构成的连串反应的动力学。



反应物 A 的消耗速度为

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x$$

这是一个典型的一级反应，其积分公式为

$$\ln \frac{x}{a} = -k_1 t$$

或

$$x = a e^{-k_1 t} \quad (1-22)$$

B 物质的总反应速度为

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 y$$

可写成

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t}$$

这是一个 $\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$ 型的一次线性微分方程，其通解为

$$y = e^{\int P dx} \left(\int Q e^{\int P dx} dx + C \right)$$

解上面的微分方程得

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1-23)$$

C 物质的生成速度为

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y$$

将 y 值代入求解或由 $x + y + z = a$ 均可求得

$$z = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (1-24)$$

式 (1-22)、(1-23)、(1-24) 即为两个一级反应构成的连串反应的动力学方程式。由它们可以绘出 $C \sim t$ 曲线图 (图 1-2)。由图可见, A 物质的浓度随时间而单调降低, C 物质的浓度随时间单调增加, 而 B 物质的浓度先增后降, 有一个极大值, 这是连串反应的动力学特征。

由于干酪根生成的分子量较大的石油还可在地温的作用下进一步裂解为分子量更小的天然气, 因此, 由干酪根 $\rightarrow$ 石油 $\rightarrow$ 天然气的过程可被视为连串反应过程, 因此在地质剖面上, 干酪根、石油、天然气随时间 (或温度、埋深) 的变化具有图 1-2 所示的规律, 即干酪根的量逐渐减少, 气的量不断增加, 而油的量在一定范围内浓度较高且具有极大值, 这正是对石油的勘探主要应集中在一定的深度范围内的原理所在。严格的讲, 不仅干酪根 $\rightarrow$ 石油 $\rightarrow$ 天然气可视为连串反应, 而且干酪根 $\rightarrow$ 石油和石油 $\rightarrow$ 天然气的过程分别也应由连串反应构成, 只是由于这一过程过于复杂, 目前还难以精确的分别描述。

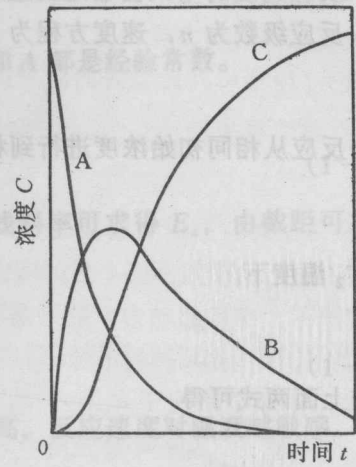


图 1-2 连串反应的 $C \sim t$ 图

第四节 温度对反应速度的影响

前面讨论的简单级数反应和典型复杂反应的速度方程式, 是以温度一定为前提的, 实际上就是讨论在一定温度下浓度因素对反应速度的影响。本节讨论温度对反应速度的影响, 同样要排除浓度因素的干扰, 即讨论同一反应在不同温度下, 从同一初始浓度反应到相同程度时反应速度的变化规律。这样, 温度对反应速度的影响就体现在对反应速度常数的影响上。

一、范特霍夫 (Van't Hoff) 规则

范特霍夫根据实验事实总结出一条近似规则: 温度每升高 10°C , 反应速度增加到原来的 2—4 倍。

即
$$\frac{\left[\frac{dC}{dt}\right]_{T+10}}{\left[\frac{dC}{dt}\right]_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \sim 4$$

由此规则可知, 若温度升高 20°C , 则

$$\frac{k_{T+20}}{k_T} = 2^2 \sim 4^2$$

同理, 若温度升高 $n \times 10^{\circ}\text{C}$ 时

$$\frac{k_{T+n \times 10}}{k_T} = 2^n \sim 4^n$$

即反应速度随温度增加呈指数倍增加, 说明温度对反应速度的影响是很大的。

反应速度的增大会缩短反应所需要的时间。设某反应在两个不同温度 T_1 和 T_2 下进行, 反应级数为 n , 速度方程为

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

则当反应从相同初始浓度进行到相同程度时, 在 T_1 温度下

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = \int_0^{t_1} k_1 dt$$

在 T_2 温度下

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = \int_0^{t_2} k_2 dt$$

比较上面两式可得

$$k_1 t_1 = k_2 t_2$$

或

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} \quad (1-25)$$

这也正是石油地质中常用的 Lopatin 的 TTI 指数的出发点。

二、阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 经验式

并不是所有的反应都符合上述规则。一般来说温度对速度的影响比较复杂, 有时温度升高总的反应速度不一定加快, 有时甚至有所降低, 温度对反应速度的影响就目前所知大致有如图 1-3 所表示的几种类型。

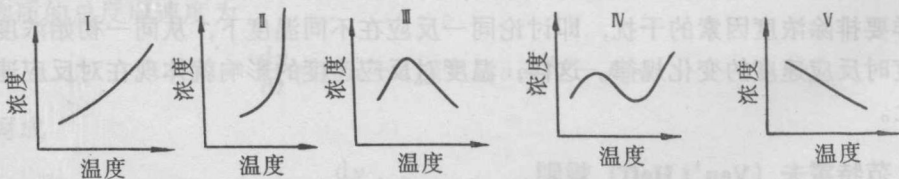


图 1-3 反应速度和温度关系的几种类型

I 一般反应; II 一爆炸反应; III 一酶反应; IV 一某些碳氢化合物氧化; V $-2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

第一种类型是反应速度随温度的升高而逐渐加快, 它们之间有指数的关系, 这类反应最为常见。第二种类型属于有爆炸极限的化学反应, 开始时温度影响不大, 当达到一定温度极限时, 反应以爆炸的速度进行。第三种类型常在一些受吸附速度控制的多相催化反应, 例如加氢反应中出现, 在温度不高的情况下, 反应速度随温度升高而加速, 但温度升高到一定程度后, 反而使反应速度随升温而下降。这可能是由于高温对催化性能有不利的影响所致, 由酶催化的一些反应多属于这一类型。第四种类型是在碳的氢化反应中观察到的, 当温度升高时可能有副反应发生而复杂化。第五种反常类型见于 NO 的氧化反应。由于第一种类型最为常见, 所以以下主要讨论这种类型。

第一类反应, 其反应速度随温度升高呈指数加快, 符合范特霍夫近似规则, 阿伦尼乌斯把这种关系具体表达为

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-26)$$

式中 E_a 为活化能, A 为频率因子, 又称指前因子。 E_a 和 A 都是经验常数。

将式 (1-26) 两边取对数, 得

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1-27)$$

由上式可以看出, $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线, 由直线斜率可求得 E_a , 由截距可求出 A 。

将式 (1-27) 微分可得

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1-28)$$

上式表明, $\ln k$ 随 T 的变化率与 E_a 成正比, 即活化能越高, 反应速度对温度越敏感。

将式 (1-28) 在 $T_1 - T_2$ 区间作定积分得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1-29)$$

若已知两个温度 T_1 、 T_2 下的速度常数 k_1 、 k_2 , 则可由上式求得活化能 E_a ; 若已知 E_a 和 T_1 下的 k_1 , 可求得任一温度下的 k 。

(1-26) ~ (1-29) 四式都称为阿伦尼乌斯公式。该式的适用范围很广, 不仅适用于气相反应, 也适用于液相反应和多相反应, 但适用的前提是反应速度方程具有 $r = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots$ 的形式, 即阿伦尼乌斯公式适用于基元反应和具有反应级数的复杂反应。

三、活化能及其对反应速度的影响

1. 活化能

在阿伦尼乌斯经验公式中, 常数 E_a 由于它出现在指数项上, 其数值大小对反应速度的影响很大。当 E_a 值越小时, 反应速度越大。对此需要作出一定的解释。为此阿伦尼乌斯提出了活化能的概念。

阿伦尼乌斯认为, 在任何化学反应中, 并不是反应物分子之间的所有碰撞都能发生反应, 而是少数能量较高的分子之间碰撞后才能起作用。这些能量超过一定值的, 能发生反应的分子称为活化分子。将一摩尔一般分子 (即具有平均能量的分子) 变为活化分子所需要的最低能量就称为活化能。这一概念可用图 1-4 来表示。

图中当作用物 A 变成生成物 C 时, 必须要经过一个吸收一定的能量而达到活化状态 B 的过程。只有比反应物分子的平均能量 E 高出 E_1 (或 E_1 以上) 的数值时, 才能越过能峰, 变成产物的分子。这种能量较高的分子就叫做活化分子或称为活化态。同理, 对于逆反应来说, C 必须吸收 E_2 的能量达到活化状态, 而后再进行反应生成 A。

从 A 到 C 的净结果是放出能量 ΔE , 但 A 却不能直接变成 C, 它必须先吸收 E_1 的能

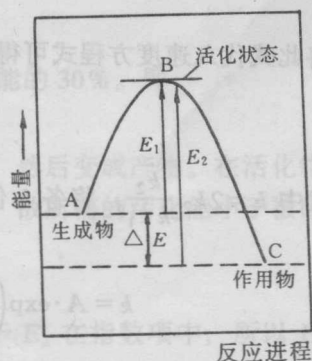


图 1-4 活化能与活化状态